



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05271356

(43)Date of publication of application: 19.10.1993

(51)Int.Cl.

C08F255/00
C08F277/00

(21)Application number: 04103683

(71)Applicant:

IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing: 30.03.1992

(72)Inventor:

GOTO YASUHIRO
MAEZAWA HIROSHI
MATSUMOTO JUNICHI

(54) MODIFIED CYCLIC OLEFIN COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a modified cyclic olefin copolymer which has excellent elastic recovery, high compatibility with other resins and high adhesion.

CONSTITUTION: The objective modified cyclic olefin copolymer is obtained by graft-copolymerizing a monomer having at least one unsaturated group with a cyclic olefin copolymer which contains the recurring units from an α -olefin and the recurring units from a cyclic olefin, and has a glass transition temperature (T_g) lower than 30° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

[MENU](#)

[SEARCH](#)

[INDEX](#)

[BACK](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271356

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 255/00	MQC	7142-4J		
277/00	MQN	7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全13頁)

(21)出願番号 特願平4-103683

(22)出願日 平成4年(1992)3月30日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 後藤 康博

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 前澤 浩士

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 松本 淳一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54)【発明の名称】 変性環状オレフィン系共重合体

(57)【要約】

【目的】 優れた弾性回復性及び他の樹脂との相溶性、接着性等を有する変性環状オレフィン系共重合体を提供する。

【構成】 α -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有し、ガラス転移温度(T_g)が30℃以下である環状オレフィン系共重合体に、不飽和基を少なくとも一つ有する不飽和基含有単量体をグラフト共重合した変性環状オレフィン系共重合体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有しガラス転移温度（ T_g ）が30℃以下である環状オレフィン系共重合体に、不飽和基を少なくとも一つ有する不飽和基含有単量体をグラフト共重合してなることを特徴とする変性環状オレフィン系共重合体。

【請求項2】 環状オレフィンがノルボルネン系モノマーである請求項1記載の変性環状オレフィン系共重合体。

【請求項3】 グラフト共重合単量体の含有量が0.01～30重量%であり、135℃においてデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.02～20dl/gである請求項1又は2記載の変性環状オレフィン系共重合体。

【発明の詳細な説明】

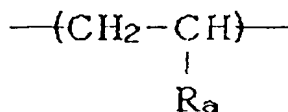
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、弾性回復性、他の樹脂との相溶性、接着性等に優れ、工業用品、自動車用部材、家電用部材、多層材料などの成形材料、あるいは樹脂改質剤、樹脂相溶化剤等として好適に使用することができる変性環状オレフィン系共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ポリオレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂が工業分野、家庭分野を問わず広く使用されている。しかし、これらのポリオレフィン系樹脂は結晶性の高いものが多く、機械的性質、耐溶剤性、電気特性等には優れているものの、軟質ポリ塩化ビニル樹脂等が持つような弾性回復性に欠けるため、引張応力を受けたときにネッキングが発生し、永久歪が残るものであった。

【0003】これに対し、本発明者らのグループは、 α -オレフィンと特定の環状オレフィンとを共重合した共重合体からなる成形品が優れた弾性回復性を有することを先に見出した（特願平3-99839号）。この共重合体は、他の熱可塑性樹脂等との接着性に優れており、



（式[X]中、 R^a は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。）で表わされる繰返し単位を与えるものが挙げられる。

【0008】上記一般式[X]で示される繰返し単位において、 R^a は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示している。ここで、炭素数1～20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、イソブチル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -オクタ

多層材料の層を形成する樹脂として有効に使用できるが、極性が低いため、相手の樹脂によっては十分な接着強度が得られないという問題があった。また、特開昭62-27412号公報には、エチレンと環状オレフィンからなる共重合体を α 、 β -不飽和カルボン酸等でグラフト共重合した変性環状オレフィン系共重合体が開示されている。しかし、この共重合体はガラス転移温度が高く、グラフト変性した後でも実質的に60℃以下の共重合体についての実施例は開示されていない。したがって、耐熱性には優れるものの、室温での柔軟性、弾性回復性は有さず、低温での特性も不十分なものであった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、優れた低温特性、弾性回復性及び他の樹脂との相溶性、接着性等を有する変性環状オレフィン系共重合体を提供することを目的とする。

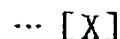
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定のガラス転移温度（ T_g ）を有する特定構造の環状オレフィン系共重合体に不飽和基含有単量体をグラフト共重合した場合、上記要求を満足する変性環状オレフィン系共重合体が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、 α -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有しガラス転移温度（ T_g ）が30℃以下である環状オレフィン系共重合体に、不飽和基を少なくとも一つ有する不飽和基含有単量体をグラフト共重合してなることを特徴とする変性環状オレフィン系共重合体を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明する。まず、環状オレフィン系共重合体について詳述する。環状オレフィン系共重合体としては、 α -オレフィンに由来する繰返し単位と環状ジエンに由来する繰返し単位とを有し、ガラス転移温度（ T_g ）が30℃以下のものを用いる。ここで、上記 α -オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[X]

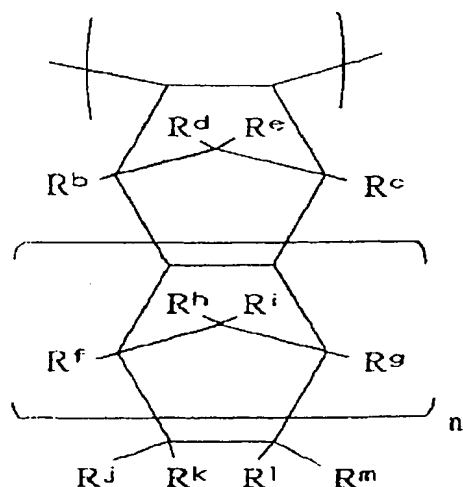
【化1】



デシル基等を挙げることができる。また、一般式[X]で示される繰返し単位を与える α -オレフィンの具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-エイコセン等を挙げることができる。

【0009】また、前記環状オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[Y]

【化2】



... [Y]

(式 [Y] 中、 $R^b \sim R^m$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 n は 0 以上の整数を示す。 R^j 又は R^k と R^l 又は R^m とは互いに環を形成してもよい。また、 $R^b \sim R^m$ はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。) で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0010】上記一般式 [Y] で表わされる繰り返し単位において、 $R^b \sim R^m$ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示している。ここで、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基等の炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキリデン基、ビニル基、アリル基等の炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基等を挙げることができる。但し、 R^b 、 R^c 、 R^f 、 R^g はアルキリデン基を除く。なお、 R^d 、 R^e 、 $R^h \sim R^m$ のいずれかがアルキリデン基の場合、それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

【0011】また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、クロロメチル基、ブロモメチル基、クロロエチル基等の炭素数 1 ～ 20 のハロゲン置換アルキル基等を挙げることができる。酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

【0012】一般式 [Y] で示される繰り返し単位を与える環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネンアンハイドレー

ト、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン等を挙げることができる。これらの中では、ノルボルネン又はその誘導体が特に好ましい。

【0013】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、基本的には、上述したような α -オレフィンと環状オレフィンとを共重合してなるものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、これら必須の2成分の他に、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を用いてもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、①前記した α -オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、②前記した環状オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、③ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン類、④ブタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン等の鎖状ジエン類、⑤シクロペンテン、シクロヘプテン等の単環オレフィン類等が挙げられる。

【0014】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、 α -オレフィン単位の含有率 $[x]$ 及び環状オレフィン単位の含有率 $[y]$ が、 $[x]$ が80~99.9モル%に対し $[y]$ が20~0.1モル%、特に $[x]$ が82~99.5モル%に対し $[y]$ が18~0.5モル%、中でも $[x]$ が85~98モル%に対し $[y]$ が15~2モル%であることが好ましい。 α -オレフィン単位の含有率 $[x]$ が80モル%未満であると、共重合体のガラス転移温度(T_g)、引張弾性率が高くなり、得られるフィルム、シートの弾性回復性や型物成形品の耐衝撃性、弾力性が不十分になることがある。一方、環状オレフィン単位の含有率 $[y]$ が0.1モル%未満であると、共重合体の結晶性が高くなり、弾性回復性等の環状オレフィン成分の導入効果が不十分となる。

【0015】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、 α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とが直鎖状に配列した実質上線状の共重合体であり、ゲル状架橋構造を有さないものであることが好ましい。ゲル状架橋構造を有さないことは、共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0016】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~20dl/gであることが好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が0.01dl/g未満であると強度が著しく低下することがあり、20dl/gを超えると成形性が著しく悪くなることがある。より好ましい極限粘度 $[\eta]$ は0.05~10dl/gである。

【0017】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の分子量は特に制限されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)〔ポリエチレン換算〕によって測定した重量平均分子量 M_w が1,000~2,000,000、特に5,000~1,000,000、数平均分子量 M_n が500~1,000,000、特に2,000~800,000であり、分子

量分布(M_w/M_n)が1.3~4、特に1.4~3であることが好ましい。分子量分布(M_w/M_n)が4より大きくなると低分子量体の含有量が多くなり、成形品のべたつきの原因となることがある。

【0018】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度(T_g)が30℃未満であることが必要である。このような共重合体を用いれば、低温で好適に使用することができるフィルム、シート、型物成形品等が得られる。より好ましいガラス転移温度(T_g)は-30~20℃、特に-30~15℃である。この場合、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、単量体の種類、組成を変更することによりガラス転移温度(T_g)を任意に制御することができ、目的とする用途、使用される温度等に応じてガラス転移温度(T_g)を任意に変えることができる。

【0019】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、X線回折法により測定した結晶化度が0~40%であることが好ましい。結晶化度が40%を超えると、弾性回復性、透明性が低下することがある。より好ましい結晶化度は0~30%、特に0~25%である。

【0020】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、引張弾性率が3,000Kg/cm²未満であることが望ましい。引張弾性率が3,000Kg/cm²以上であると、耐衝撃性が不十分になることがある。より好ましい引張弾性率は50~2,000Kg/cm²である。

【0021】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC(昇温測定)によるブロードな融解ピークが90℃未満にあることが好ましい。DSC(昇温測定)によるシャープな融解ピークが90℃以上にあるような共重合体は、環状オレフィンと α -オレフィンとの共重合体の組成分布が広く、成形品の弾性回復性が不十分になることがある。なお、DSC(昇温測定)によるブロードな融解ピークは、10~85℃の範囲にあることがより好ましい。DSC(昇温測定)において、オレフィン系共重合体の融点(融解ピーク)はシャープにはみられず、特に低結晶化度のものにあっては、通常のポリエチレンの測定条件レベルではほとんどピークが出ない。

【0022】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC(降温測定)による結晶化ピークにおいて、メインピークの高温側に比較的小さな1個以上のサブピークを有するものであることが好ましい。前述した熱的性質の特徴により、前記成形品の物性を得ることができるとともに、成形温度範囲が広がるなど、成形品を安定して成形することができる。

【0023】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、上述した範囲の物性を有するもののみからなる共重合体であってもよく、上記範囲外の物性を有する共重合体の一部含まれているものであってもよい。後者の場合には、全体の物性値が上記範囲に含まれていれば

よい。

【0024】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の製造方法に限定はないが、下記化合物(A)及び

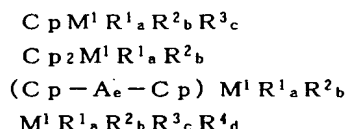
(B)を主成分とする触媒又は下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いて α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合を行なうことにより、効率的に製造することができる。

(A) 遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0025】この場合、上記遷移金属化合物(A)としては、周期律表のIVB族、VB族、VIB族、VIIIB族、VII族に属する遷移金属を含む遷移金属化合物を使用する



【0027】[(I)～(IV)式中、 M^1 はTi、Zr又はHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基等の環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれそれぞれ σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基等の配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、けい素原子を含む置換基等を例示でき、またキレート性の配位子としてはアセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基等を例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a、b、c及びdはそれぞれ0～4の整数、eは0～6の整数を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。]

【0028】上記(I)～(III)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチル

ことができる。上記遷移金属として、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム、白金等が好ましく、中でもジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。

【0026】このような遷移金属化合物(A)としては、種々のものが挙げられるが、特にIVB族、VIII族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)を含有する化合物を好適に使用することができ、特に下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。

… (I)

… (II)

… (III)

… (IV)

シクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。また、上記(I)～(IV)式における R^1 ～ R^4 の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘptaデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、2,2'-ビピリジン、フェナントロリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソブレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体等が挙げられる。また、上記(III)式におけるAの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1,1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチ

ルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

【0029】このような化合物として、例えば下記のもの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、

【0030】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、

【0031】(III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル) ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン] (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム、エチレン(9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン(9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロペンチリデン(9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン(9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(インデニル) ジクロロジルコニウム

【0032】上記一般式(I), (II), (III) で示されるシクロペンタジエニル化合物以外の化合物の例としては、前記(IV) 式の化合物が挙げられ、例えば下記化合物あるいはこれらのジルコニウムをハフニウム、チタニウムに置き換えた化合物等のアルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子の1種又は2種以上を持つジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、チタニウム化合物が挙げられる。

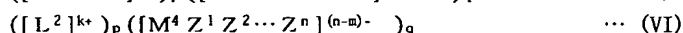
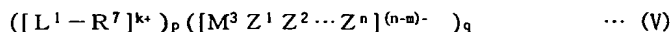
テトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラブロモジルコニウム、ブトキシトリクロロジルコニウム、ジブトキシジクロロジルコニウム、ビス(2, 5-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ) ジメチルジルコニウム、ビス(2, 5-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ) ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス(アセチルアセトナート)、

【0033】また、VB~VIII族の遷移金属を含む遷移金属化合物としては、特に制限はなく、クロム化合物の具体例として、例えば、テトラメチルクロム、テトラ(*tert*-ブトキシ)クロム、ビス(シクロペンタジエニル)クロム、ヒドリドトリカルボニル(シクロペンタジエニル)

ル) クロム、ヘキサカルボニル (シクロペンタジエニル) クロム、ビス (ベンゼン) クロム、トリカルボニル トリス (ホスホン酸トリフェニル) クロム、トリス (アリル) クロム、トリフェニルトリス (テトラヒドロフラン) クロム、クロムトリス (アセチルアセトナート) 等が挙げられる。

【0034】マンガン化合物の具体例としては、例えば、トリカルボニル (シクロペンタジエニル) マンガン、ペンタカルボニルメチルマンガン、ビス (シクロペンタジエニル) マンガン、マンガンビス (アセチルアセトナート) 等が挙げられる。

【0035】ニッケル化合物の具体例としては、例えば、ジカルボニルビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジプロモビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、二窒素ビス (ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ニッケル)、クロロヒドリドビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ニッケル、クロロ (フェニル) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジメチルビス (トリメチルホスフィン) ニッケル、ジエチル (2, 2'-ビピリジル) ニッケル、ビス (アリル) ニッケル、ビス (シクロペンタジエニル) ニッケル、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ニッケル、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ニッケル、アリル (シクロペンタジエニル) ニッケル、(シクロペンタジエニル) (シクロオクタジエン) ニッケルテトラフルオロ硼酸塩、ビス (シクロオクタジエン) ニッケル、ニッケルビスアセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、



(但し、 L^2 は M^5 , R^8 , R^9 , M^6 , R^{10} , Z 又は R^{11} , M^6 である)

【0038】〔(V), (VI) 式中、 L^1 はルイス塩基、 M^3 及び M^4 はそれぞれ周期律表のVB族, VIB族, VII族, VIII族, IB族, IIB族, IIIA族, IVA族及びVA族から選ばれる元素、好ましくは、IIIA族, IVA族及びVA族から選ばれる元素、 M^5 及び M^6 はそれぞれ周期律表のIIIB族, IVB族, VIB族, VIB族, VIIB族, VII族, IA族, IB族, IIA族, IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子, ジアルキルアミノ基, 炭素数1~20のアルコキシ基, 炭素数6~20のアリールオキシ基, 炭素数1~20のアルキル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基, アリールアルキル基, 炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基, 炭素数1~20のアシルオキシ基, 有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^n$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^7 は水素原子, 炭素数1~20のアルキル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^8 及び R^9 はそれぞれシクロペンタジエニル基, 置換シクロペンタジエニル基, インデニル基

テトラキス (トリフェニルフォスフィン) ニッケル、塩化ニッケル、 $(C_6H_5)_3Ni\{OC(C_6H_5)CH=P(C_6H_5)_2\}\{P(C_6H_5)_3\}$ 、 $(C_6H_5)_3Ni\{OC(C_6H_5)C(SO_3Na)=P(C_6H_5)_2\}\{P(C_6H_5)_3\}$ 等が挙げられる。

【0036】パラジウム化合物の具体例としては、例えば、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム、カルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (トリエチルホスフィン) パラジウム、ビス (イソシアン化t-ブチル) パラジウム、パラジウムビス (アセチルアセトナート)、ジクロロ (テトラフェニルシクロブタジエン) パラジウム、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) パラジウム、アリル (シクロペンタジエニル) パラジウム、ビス (アリル) パラジウム、アリル (1, 5-シクロオクタジエン) パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、(アセチルアセトナート)

(1, 5-シクロオクタジエン) パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、テトラキス (アセトニトリル) パラジウム二テトラフルオロ硼酸塩等が挙げられる。

【0037】次に、化合物 (B) としては、遷移金属化合物 (A) と反応してイオン性の錯体を形成する化合物であればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、下記式 (V) あるいは (VI) で示される化合物を好適に使用することができる。

又はフルオレニル基、 R^{10} は炭素数1~20のアルキル基, アリール基, アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{11} はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 m は M^3 , M^4 の原子価で1~7の整数、 n は2~8の整数、 k は $[L^1-R^7]$, $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、 p は1以上の整数、 $q = (p \times k) / (n - m)$ である。]

【0039】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-プロモ-N, N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等が挙げられる。 M^3 及び

M⁴の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sb等, 好ましくはB又はP、M⁵の具体例としてはLi, Na, Ag, Cu, Br, I, I₃等、M⁶の具体例としてはMn, Fe, Co, Ni, Zn等が挙げられる。

【0040】Z¹～Zⁿの具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基；炭素数6～20のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基；炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基；ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I；有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。R⁷, R¹⁰の具体例としては、先に挙げたものと同様なものが挙げられる。R⁸及びR⁹の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1～6であり、置換されたアルキル基の数は1～5の整数で選ぶことができる。(V), (VI)式の化合物の中では、M³, M⁴が硼素であるものが好ましい。

【0041】(V), (VI)式の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。

(V)式の化合物

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピ

リジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、

【0042】テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラエチルアンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-プロモアニリニウム)、

【0043】テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルホスホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、

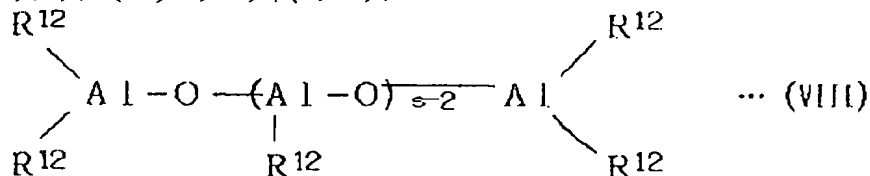
【0044】(VI)式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テ

トラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸アセチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸シアノフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルボルフィリンマン



（ R^{12} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 r は $1 \leq r \leq 3$ の範囲のものである。）式（VII）の化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチル



（ R^{12} は式（VII）と同じものを示す。 s は重合度を示し、通常3～50、好ましくは7～40である。）で示される鎖状アルミノキサン。



（ R^{12} は式（VII）と同じものを示す。また、 s は重合度を示し、好ましい繰返し単位数は3～50、好ましくは7～40である。）で示される繰返し単位を有する環状アルキルアルミノキサン。（VII）～（IX）式の化合物の中で、好ましいのは炭素数3以上のアルキル基、なかでも分岐アルキル基を少なくとも1個以上有するアルキル基含有アルミニウム化合物又はアルミノキサンである。特に好ましいのは、トリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミノキサンである。このトリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミノキサンあるいはこれらの混合物を用いた場合には、高い活性を得ることができる。また、（VIII）～（IX）式で示されるアルミノキサンを水等の活性水素を持つ化合物で変性した通常の溶剤に不溶な変性アルミノキサンも好適に使用される。

【0049】前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方

ガン）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルボルフィリン亜鉛）、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、

【0045】また、（V）、（VI）式以外の化合物、例えばトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素、トリ（3，5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル）硼素、トリフェニル硼素等も使用可能である。

【0046】（C）成分である有機アルミニウム化合物としては、下記一般式（VII）、（VIII）又は（IX）で示されるものが挙げられる。

…（VII）

アルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0047】

【化3】

【0048】

【化4】

法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させ溶媒不溶のアルミノキサンを得る方法等がある。

【0050】本発明オレフィン系共重合体の製造に用いる触媒は、上記（A）及び（B）成分あるいは（A）、（B）及び（C）成分を主成分とするものである。この場合、（A）成分と（B）成分との使用条件は限定されないが、（A）成分：（B）成分の比（モル比）を1：0.01～1：100、特に1：0.5～1：10、中でも1：1～1：5とすることが好ましい。また、使用温度は-100～250℃の範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。

【0051】また、(C)成分の使用量は、(A)成分1モルに対し通常0～2,000モル、好ましくは5～1,000モル、特に好ましくは10～500モルである。(C)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が重合体中に多量に残存し好ましくない。

【0052】触媒成分の使用態様には制限はなく、例えば(A)成分、(B)成分を予め接触させ、あるいはさらに接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。また、(C)成分は、予め(A)成分、(B)成分あるいは(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させてもよい。さらに、触媒成分は、モノマー、重合溶媒に予め加えたり、重合系内に加えることもできる。なお、触媒成分は、必要により無機あるいは有機の担体に担持して用いることもできる。

【0053】反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー/上記(B)成分(モル比)が $1 \sim 10^9$ 、特に $100 \sim 10^7$ となることが好ましい。

【0054】重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれの方法を用いてもよい。また、バッチ法でも連続法でもよい。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0055】重合条件に関し、重合温度は $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、特に $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。重合時間は通常1分～10時間、反応圧力は常圧 $\sim 100\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 、好ましくは常圧 $\sim 50\text{Kg/cm}^2\text{G}$ である。共重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の使用量や重合温度の選択、さらには水素存在下での重合反応によることができる。

【0056】本発明の変性環状オレフィン系共重合体は、前述した環状オレフィン系共重合体に、不飽和基を少なくとも一つ有する不飽和基含有単量体をグラフト共重合したものである。ここで、不飽和基含有単量体の種類に限定はないが、例えば、不飽和カルボン酸又はその誘導体、不飽和エポキシ化合物、スチレン系炭化水素、有機けい素化合物等を好適に使用することができる。

【0057】不飽和カルボン酸として、具体的には、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、

イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシスービスシクロ

[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、メチルーエンドシスービスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸などが挙げられる。不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば上記不飽和カルボン酸の酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステルなどが挙げられ、具体的には塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブテンル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物、中でも無水マレイン酸や、フマル酸、イタコン酸が特に好ましい。

【0058】不飽和エポキシ化合物としては、例えば不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジルーエーテル類、エポキシアルケン類などが挙げられる。具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルーメタクリレート、ビニルグリシジルーエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのグリシジルーエーテル、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートのグリシジルーエーテル、イタコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、エンドシスービスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、メチルーエンドシスービスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びジグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のグリシジルーエーテル、アリルグリシジルーエーテル、2-メチルアリルグリシジルーエーテル、スチレン-p-グリシジルーエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを例示することができる。これらの中では、グリシジルーメタクリレート、グリシジルーアクリレートが特に好ましい。

【0059】スチレン系炭化水素として、具体的には、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-イソプロピルスチレン、p-イソプロピルスチレンなどが挙げられる。これらの中では、スチレン、p-メチルスチレンが特に好ましい。

【0060】有機けい素化合物としては、オレフィン性不飽和結合及び加水分解可能な基を持つものを好適に使用することができる。具体的には、ビニルトリメトキシ

シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランなどを例示することができる。これらの中では、ビニルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0061】本発明の変性環状オレフィン系共重合体は、通常行なわれているグラフト共重合体の製造方法によって製造することができる。ここで、不飽和基含有単量体の使用量に特に制限はないが、環状オレフィン系共重合体に対して0.01～40重量%、特に0.05～20重量%の範囲とすることが好ましい。

【0062】グラフト共重合を特に効率よく行なわせるには、ラジカル発生剤の存在下に反応を行なうことが好ましい。この場合、ラジカル発生剤としては、有機過酸化化物、ジアゾ化合物等の公知のものを用いることができる。具体的には、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、アゾビスイソブチルニトリルなどを例示することができる。ラジカル発生剤の使用量は、共重合体に対して0.01重量%以上、特に0.03～1重量%とすることが好ましい。

【0063】グラフト共重合の方法として、具体的には、(a)環状オレフィン系共重合体を含む溶液にラジカル発生剤及び不飽和基含有単量体を加え、温度40～200℃にて数十分～数時間攪拌する方法、(b)実質的に溶媒を含まない系で、温度130～350℃の範囲で20秒から30分間、好ましくは40秒から5分間各成分を溶融混練する方法などを好適に採用することができる。

【0064】本発明の変性環状オレフィン系共重合体は、グラフト共重合単量体の含有量が、0.01～30重量%、特に0.05～15重量%であることが好ましい。上記グラフト量が0.01重量%未満では他の熱可塑性樹脂、金属などとの接着強度や他樹脂との相溶性が不十分になることがあり、30重量%を超えると経済的にも不利となるばかりか、ポリオレフィン系樹脂との接着性や相溶性の低下が生じることがある。

【0065】また、本発明の変性環状オレフィン系共重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.02～20dl/g、特に0.05～10dl/gであることが好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が0.02dl/g未満であると強度が著しく低下することがあり、20dl/gを超えると成形性が著しく悪くなることがある。

【0066】本発明の変性環状オレフィン系共重合体は、低温特性、弾性回復性、他の樹脂との相溶性、接着性に優れているため、工業用品、自動車用部材、家電用部材、多層材料などの成形材料、あるいは樹脂改質剤、樹脂相溶化剤といった種々の用途に使用することができ

る。

【0067】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。まず、変性環状オレフィン系共重合体の製造に先立ち、下記参考例の環状オレフィン系共重合体を製造した。

【0068】参考例（エチレンと2-ノルボルネンとの共重合）

窒素雰囲気下、室温において、30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）23ミリモル、四塩化ジルコニウム38マイクロモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウム60マイクロモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを70重量%含有するトルエン溶液2.4リットル（2-ノルボルネンとして16モル）を加えた。80℃に昇温した後、エチレン分圧が8Kg/cm²になるように連続的にエチレンを導入しつつ、110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を15リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、環状オレフィン系共重合体（a1）を得た。環状オレフィン系共重合体（a1）の収量は2.93Kgであった。重合活性は846Kg/gZrであった。

【0069】得られた環状オレフィン系共重合体（a1）の物性は下記の通りであった。¹³C-NMRの30ppm付近に現れるエチレンに基づくピークとノルボルネンの5及び6位のメチレンに基づくピークの和と32.5ppm付近に現れるノルボルネンの7位のメチレン基に基づくピークとの比から求めたノルボルネン含量は7.7mol%であった。135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.20dl/g、X線回折法により求めた結晶化度は1.0%であった。測定装置として東洋ボールディング社製バイブロン11-EA型を用い、巾4mm、長さ40mm、厚さ0.1mmの測定片を昇温速度3℃/分、周波数3.5Hzで測定し、この時の損失弾性率（E''）のピークからガラス転移温度（Tg）求めたところ、Tgは0℃であった。測定装置としてウォーターズ社製ALC/GPC150Cを用い、1,2,4-トリクロロベンゼン溶媒、135℃で、ポリエチレン換算で重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布（Mw/Mn）を求めたところ、Mwは58,100、Mnは30,400、Mw/Mn=1.91であった。パーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって10℃/分の昇温速度で、-50℃～150℃の範囲で融点（Tm）を測定したところ、Tmは72℃（ブロードなピーク）℃であった。

【0070】次に、上記参考例で得られた環状オレフィン系共重合体a1を用いた実施例及び比較例を示す。
実施例1

窒素雰囲気下、110℃において、1リットルのオートクレーブ中で上記参考例で得られた環状オレフィン系共重合体(a1)50gをトルエン500mlに溶解させた。その後、無水マレイン酸のトルエン溶液(5g/100ml)及びジクミルパーオキシサイドのトルエン溶液(0.5g/50ml)を徐々に滴下した。2時間かけて滴下した後、さらに3時間反応させた。反応液を1リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、変性環状オレフィン系共重合体51.5gを得た。得られた変性環状オレフィン系共重合体を190℃、100kg/cm²で3分間熱プレスし、厚さ100μmのフィルムを得た。これから長さ50mm、幅15mmの試験片を切り出して物性測定を行なった。結果を表1に示す。

【0071】実施例2～4

単量体の種類及び量を表1のように変えた以外は実施例1に準じて行なった。結果を表1に示す。

【0072】比較例

環状オレフィン系共重合体a1を変性することなく190℃、100kg/cm²で3分間熱プレスし、厚さ100μmのフィルムを得た。これから長さ50mm、幅15mmの試験片を切り出して物性測定を行なった。結果を表1に示す。

【0073】各項目の測定は下記のように行なった。

極限粘度[η]

135℃のデカリン中で測定した。

引張弾性率

オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

引張破断強度

オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

引張破断伸び

オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

弾性回復率

オートグラフを用い、引張速度62mm/分で、巾6mm、クランプ間50mm(L₀)の測定片を150%伸ばして引張り、5分間そのままの状態を保った後、はね返させることなく急に収縮させ、1分後にクランプ間のシートの長さ(L₁)を測定し、下記式により求めた。

$$\text{弾性回復率(\%)} = [1 - \{(L_1 - L_0) / L_0\}] \times 100$$

剥離強度

試験片に同形状のPETフィルム(厚さ40μm)を重ね合わせ、190℃、3.0kg/cm²で10秒圧着した。得られた積層片についてT型剥離試験を引張速度10mm/分で行ない、着幅1cm当たりの負荷をもって剥離強度とした。

【0074】

【表1】

	不飽和基含量 単量体 (g)	収 量 (g)	グアム量 (wt%)	[η] (dl/g)	引張り 弾性率 (Kg/cm ²)	引張り 破断強度 (Kg/cm ²)	破断 伸び (%)	弾性 回復率 (%)	剥離 強度 (g/cm)
1	無水マレイン酸 5	51.5	2.9	1.40	612	510	540	91	83
2	無水マレイン酸 10	53.2	6.0	1.45	638	495	510	90	91
3	グリジアルメタクリレート 7	52.0	3.8	1.51	620	525	550	90	88
4	スチレン 7	51.8	3.5	1.38	690	500	490	89	65
比較例	—	50	0	1.20	561	560	602	95	18

【0075】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の変性環状

オレフィン系共重合体は、低温特性、弾性回復性、他の樹脂との相溶性、他材料との接着性に優れている。